

В. Ф. УХОВ, О. А. ЕСИН,
член-корреспондент АН СССР Н. А. ВАТОЛИН

ПРИМЕНЕНИЕ МОДЕЛИ СГЛАЖЕННОГО ПОТЕНЦИАЛА ДЛЯ РАСЧЕТА ПОВЕРХНОСТНОГО НАТЯЖЕНИЯ РАСПЛАВОВ

В данном сообщении для расчета поверхностного натяжения применяется ячеечная модель в варианте сглаженного потенциала ⁽¹⁾. Согласно ⁽²⁾, величина σ связана с максимальным членом (Q') большой статистической суммой поверхностной фазы соотношением

$$\sigma A = -kT \ln Q', \quad (1)$$

где A — площадь границы раздела. Для бинарного раствора, содержащего N_1 и N_2 атомов компонентов, из модели сглаженного потенциала вытекает ⁽¹⁾

$$Q' = (j' \psi_1)^{N'_1} (j'_2 \psi_2)^{N'_2} G'^{N'} \exp \left\{ -\frac{N'_1 \omega'_1 + N'_2 \omega'_2}{2kT} \right\} \exp \left\{ \frac{N'_1 \mu_1 + N'_2 \mu_2}{kT} \right\}. \quad (2)$$

Здесь j и ψ соответственно статистическая сумма для внутримолекулярных степеней и конфигурационная внутриячеечная сумма, G — комбинаторный фактор, $N' = N'_1 + N'_2$, μ — химический потенциал, ω — потенциальная энергия частицы в центре ячейки, знак штрих указывает поверхностный слой.

Согласно (1),

$$\mu_i = kT \ln [x_i f_i (\psi_i j_i)^{-1}] + \frac{\omega_i}{2}, \quad (3)$$

$$G' = \frac{N'!}{N'_1! N'_2!} g', \quad (4)$$

$$\ln g' = \sum_{i=1}^2 N'_i \ln f'_i - N'_{12} \frac{w'}{kT}, \quad (5)$$

где x_i — атомная доля, f_i — коэффициент активности, N'_{12} — число атомных пар 1 — 2, w' — энергия взаимообмена.

$$w' = 1/2 (2\varepsilon'_{12} - \varepsilon'_{11} - \varepsilon'_{22}). \quad (6)$$

Здесь ε'_{ij} — энергия парного взаимодействия на расстоянии r_{ij}^* , соответствующем минимуму потенциальной кривой.

Допуская приближенно, что $j'_i = j_i$ и переходя к мольной доле, находим из (1) — (5)

$$\sigma A = \sum_{i=1}^2 \left\{ kT x'_i \ln \frac{\psi_i x'_i j'_i}{\psi_i x_i j_i} + \frac{x'_i}{2} (\omega'_i - \omega_i) \right\}. \quad (7)$$

Доля чистого компонента примет вид:

$$\sigma_i A_i = -kT \ln \frac{\psi_{i0}}{\psi_{i0}} - 1/2 (\omega'_{i0} - \omega_{i0}). \quad (8)$$

Это позволяет переписать (7) в форме

$$\sigma A = \sum_{i=1}^2 \left\{ \sigma_i A_i x'_i + kT x'_i \ln \frac{\psi_{i0}}{\psi_{i0}} \frac{\psi_i}{\psi_i} \frac{x'_i j'_i}{x_i j_i} + \frac{x'_i}{2} (\omega'_i - \omega_i + \omega'_{i0} - \omega_{i0}) \right\}. \quad (9)$$

Из условия максимизации Q' следует ^(1, 2) также, что

$$\bar{x}'^2 (x'_1 - \bar{x}')^{-1} (x'_2 - \bar{x}')^{-1} = \exp \{-2w'/z'kT\}, \quad (10)$$

$$\ln f_i = \frac{Z'}{2} \ln \frac{x'_i - \bar{x}'}{x'_i - x'_1 x'_2} \quad (11)$$

и аналогичные соотношения для объемной фазы; при этом $\bar{x}' = N_{12}'/N'$, Z' — координационное число.

В дальнейшем, исходя из ряда соображений, положим, что энергии парного взаимодействия (ϵ_{ii}^x и ϵ_{ij}^x) подчиняются закону $2 \div 10$, а не $6 \div 12$. Тогда в соответствии с ⁽¹⁾ можно записать

$$\omega_i = Z_{ii} \epsilon_{ii}^x \beta_i + Z_{ij} \epsilon_{ij}^x \beta_{ij}, \quad (12)$$

причем

$$\beta_i = 0,25a (r_i^x/d_i)^{10} - 1,25b (r_i^x/d_i)^2, \quad (13)$$

$$\psi_i = \frac{\pi d_1^3}{6} \left[1 - \left(x_i + x_j \frac{r_{12}^x}{r_i^x} \right) \frac{r_i^x}{d_i 2^{1/6}} \right], \quad (14)$$

где a и b — постоянные, учитывающие взаимодействие с соседями из второй и последующих координационных сфер и принятые приближенно равными $a = 1$, $b = 2$ ⁽³⁾, d_i — диаметр ячейки

$$Z_i = Z - \frac{N_{12}}{N_i}; \quad Z_{12} = \frac{N_{12}}{N_1}; \quad Z_{21} = \frac{N_{12}}{N_2}. \quad (15)$$

Для расчета σ по (9) задавали σ_1 , σ_2 , T и x , остальные величины оценивали по экспериментальным теплотам (λ) испарения, изотермическим коэффициентам κ сжимаемости ⁽⁴⁾ и диаметром r^x частиц. Объемы грамм-атомов (v) объемной фазы вычисляли по формулам работы ⁽¹⁾, в большинстве случаев они оказались близкими к экспериментальным данным авторов. Молярные поверхности A приближенно определяли из v с помощью соотношения $A \simeq N_0^{1/3} v^{2/3} \gamma^{2/3}$, в котором N_0 — число Авогадро, γ — коэффициент формы ($\gamma = 0,7$). При вычислении ψ_i и ψ_{i0} для объемной фазы использовали r_i^x и $r_{12}^x = 0,5(r_i^x + r_2)$, а также d_i , которые находили из объемов: $v = d^3 \gamma N_0$. По теплотам испарения $\lambda_{ii}^x = 0,5 N_0 \epsilon_{ii}^x z$ оценивали ϵ_{ii}^x и ω_{i0} , принимая $Z = 10$. Величину λ_{ij}^x и по ней ϵ_{ij}^x подсчитывали с помощью соотношения ⁽⁵⁾

$$\lambda_{ij}^x = 18 v_{ij}^x / 10 \cdot 13 \kappa_{ij}, \quad (16)$$

в котором $v_{ij}^x = (r_{12}^x)^3 \gamma$. Зная λ , находим w для объемной фазы из (6), а также λ' (и тем самым w'_{i0}), полагая, что для металлов $\lambda' = 0,85 \lambda$ ⁽⁶⁾. С помощью λ' вычисляли подобным же образом w' для поверхностного слоя.

По рассчитанной w с помощью выражения, аналогичного (10), получали величину $\bar{x}$ для объемной фазы, а затем по (11) и f_i . Зная $\bar{x} = N_{12}/N$, определяли ω_i по (12), (13) и (15).

Для оценки размеров (d_{i0}) ячейки поверхностного слоя чистого компонента применяли соотношение ⁽⁷⁾

$$\mu'_{i0} - \mu_{i0} = \sigma_i A_i. \quad (17)$$

Оно в сочетании с (3) приводит к уравнению

$$\sigma_i A_i = kT \ln \frac{\psi_{i0}}{\psi'_{i0}} + \frac{\omega'_{i0} - \omega_{i0}}{2}, \quad (18)$$

в котором неизвестна только величина d_{i0}' , входящая в ψ'_{i0} и ω'_{i0} (см. выражения (12) — (14)).

Диаметры d_i ячеек поверхностного раствора рассчитывали по формуле работы ⁽¹⁾ для объемов смещения, зная d_{i0}' .

Чтобы найти величины x_i' и $\bar{x}'$, использовали соотношения (10) и выражение ⁽⁷⁾

$$(\mu_1' - \mu_1) / A_1 = (\mu_2' - \mu_2) / A_2, \quad (19)$$

в котором, согласно (3), (11) — (14), остаются неизвестными только x_i' и $\bar{x}'$. Совместное решение уравнений (10) и (19) позволяет определить x_i' и $\bar{x}'$.

Для иллюстрации сказанного была рассчитана величина σ для системы Pd — Si при 1600°. Вычисленные значения близки (5—10%) к экспериментальным:

x_2	0,1	0,3	0,5	0,7	0,9
σ , мДж/м ²					
опыт	1370	1250	1100	840	740
эксперимент	1280	1160	1040	790	730

Институт металлургии
Уральского научного центра
Академии наук СССР
Свердловск

Поступило
24 IV 1972

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ J. Prigogine, N. Trappeniers, V. Mathot, Dusc. Farad. Soc., **15**, 80 (1953). ² E. A. Guggenheim, Mixtures, Oxford (1952). ³ О. А. Еспин, Тр. Инст. металлургии Уральск. научн. центра АН СССР, в. 25 (1972). ⁴ P. W. Bridgman, Proc. Am. Acad., **82**, 101 (1953); **83**, 190 (1954); **84**, 1 (1955). ⁵ В. Ф. Ухов, Н. А. Ватолин и др., Изв. АН СССР, Металлы, **4**, 140 (1971). ⁶ С. И. Попель, В. В. Павлов, О. А. Есин, ЖФХ, **37**, 622, 797 (1963). ⁷ А. И. Русанов, Фазовые равновесия и поверхностные явления, Л., 1967.